

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-200648

(43)Date of publication of application : 08.08.1990

(51)Int.Cl. C07C 29/149
B01J 31/24
C07C 31/20
C07D307/08
// C07B 61/00

(21)Application number : 01-019752 (71)Applicant : MITSUBISHI KASEI CORP

(22)Date of filing : 31.01.1989 (72)Inventor : WADA HIROSUKE
HARA YOSHINORI

(54) PREPARATION OF 1,4-BUTANEDIOL AND/OR TETRAHYDROFURAN

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the subject compound by hydrogenating succinic acid and/or succinic anhydride in a liquid phase in the presence of a ruthenium catalyst comprising ruthenium, an organic phosphine and hexafluorophosphate anions in a solvent slightly compatible with the produced diol in a liquid phase.

CONSTITUTION: When succinic acid and/or succinic anhydride are hydrogenated in a liquid phase to provide 1,4-butanediol and/or tetrahydrofuran, the reaction is performed in the presence of a ruthenium catalyst comprising ruthenium (e.g. metal ruthenium or ruthenium dioxide), an organic phosphine (e.g. tri-n- butylphosphine) and hexafluorophosphine anions (e.g. Brønsted acid) in a solvent (e.g. benzene or hexane) slightly compatible with the produced 1,4-butanediol. The method can give the objective compound in an excellent selectivity under a relatively mild condition.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or

⑫ 公開特許公報 (A)

平2-200648

⑬ Int. Cl. 5

C 07 C 29/149
 B 01 J 31/24
 C 07 C 31/20
 C 07 D 307/08
 // C 07 B 61/00

識別記号

府内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)8月8日

X

B

8827-4H
 8017-4G
 8827-4H
 7822-4C

300

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 1, 4-ブタンジオール及び/又はテトラヒドロフランの製造法

⑯ 特願 平1-19752

⑰ 出願 平1(1989)1月31日

⑱ 発明者 和田 啓輔 神奈川県横浜市緑区鶴志田町1000番地 三菱化成株式会社
総合研究所内⑲ 発明者 原 善則 神奈川県横浜市緑区鶴志田町1000番地 三菱化成株式会社
総合研究所内

⑳ 出願人 三菱化成株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

㉑ 代理人 弁理士 木邑 林

明細書

製造する方法の改良に関するものである。

1 発明の名称

(従来の技術)

1,4-ブタンジオール及び/又は
テトラヒドロフランの製造法

従来、コハク酸及び/又は無水コハク酸を水素化して1,4-ブタンジオール及び/又はテトラヒドロフランを製造する方法については多数の提案がなされている。例えば、パラジウム-レニウム触媒(特開昭43-218636号公報)、ルテニウム触媒(特開昭57-109736号公報)、コバルト触媒(特公昭47-42832号公報)、ニッケル-レニウム触媒(特公昭54-12430号公報)、銅-クロム触媒(特公昭62-54289号公報)等の固体触媒を使用して、固定床又は懸濁液相により水素化反応を行なう方法が知られている。

(発明が解決しようとする課題)

しかしながら、上記のような触媒を使用する従来の方法は、反応条件が苛酷である上、活性及び選択性の点で充分満足し得る水準にあるとはいせず、工業的に必ずしも有利な方法とは言い難いものであった。

本発明は、上記従来法による問題点を解決し、

2 特許請求の範囲

(1) コハク酸及び/又は無水コハク酸を液相で水素化することにより1,4-ブタンジオール及び/又はテトラヒドロフランを製造する方法において、(イ)ルテニウム、(ロ)有機ホスフィン及び(ハ)ヘキサフルオロホスフェートアニオンからなるルテニウム系触媒の存在下、反応により生成する1,4-ブタンジオールとは相溶性の少い溶媒を使用して水素化反応を行なうことを特徴とする1,4-ブタンジオール及び/又はテトラヒドロフランの製造法。

3 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は1,4-ブタンジオール及び/又はテトラヒドロフランの製造法に関するものである。詳しくは、コハク酸及び/又は無水コハク酸から1,4-ブタンジオール及び/又はテトラヒドロフランを

温和な条件下において優れた選択性でコハク酸及び／又は無水コハク酸を水素化することにより、効率よく1,4-ブタンジオール及び／又はテトラヒドロフランを製造する方法を提供することを目的とするものである。

(課題を解決するための手段)

本発明者等は、上記の目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、コハク酸及び／又は無水コハク酸を水素化して1,4-ブタンジオール及び／又はテトラヒドロフランを製造する際に、特定の成分からなるルテニウム系触媒を使用し、かつ特定の方法で水素化反応を行なうときは、温和な条件下で選択性よく目的物が得られることを見い出し、本発明を完成するに至った。即ち本発明の要旨は、コハク酸及び／又は無水コハク酸を液相で水素化することにより1,4-ブタンジオール及び／又はテトラヒドロフランを製造する方法において、(イ)ルテニウム、(ロ)有機ホスフィン及び(ハ)ヘキサフルオロホスフェートアニオンからなるルテニウム系触媒の存在下、反応により生成する1,4-ブタ

ンジオールとは相溶性の少ない溶媒を使用して水素化反応を行なうことを特徴とする1,4-ブタンジオール及び／又はテトラヒドロフランの製造法に存する。

以下に本発明を詳細に説明するに、本発明の原料物質は、コハク酸又は無水コハク酸あるいは両者の混合物である。これ等の原料は、必ずしも純粋なものである必要はなく、コハク酸及び／又は無水コハク酸を製造する際の原料であるマレイン酸、フマル酸あるいは無水マレイン酸等の不飽和ジカルボン酸が不純物として混入していてもよい。

本発明においては、以下に示す(イ)、(ロ)及び(ハ)からなる触媒成分を使用するものである。

(イ) ルテニウム：

本発明におけるルテニウム系触媒を構成するルテニウムとしては、金属ルテニウム及びルテニウム化合物の何れも使用することができる。ルテニウム化合物としては、ルテニウムの酸化物、ハロゲン化物、水酸化物、無機酸塩、有機酸塩又は錯化合物が使用され、具体的には例えば、二酸化ル

- 3 -

- 4 -

テニウム、四酸化ルテニウム、二水酸化ルテニウム、塩化ルテニウム、臭化ルテニウム、ヨウ化ルテニウム、硝酸ルテニウム、酢酸ルテニウム、トリス(アセチルアセトン)ルテニウム、ヘキサクロロルテニウム酸ナトリウム、テトラカルボニルルテニウム酸ジカリウム、ペンタカルボニルルテニウム、シクロベンタジエニルジカルボニルルテニウム、ジアロモトリカルボニルルテニウム、クロロトリス(トリフェニルホスフィン)ヒドリドルテニウム、ビス(トリ-n-ブチルホスフィン)トリカルボニルルテニウム、ドデカカルボニルトリルルテニウム、テトラヒドリドデカカルボニルテトラルテニウム、オクタデカカルボニルヘキサルテニウム酸ジセシウム、ウンデカカルボニルヒドリドトリルテニウム酸テトラフェニルホスホニウム等が挙げられる。これ等の金属ルテニウム及びルテニウム化合物の使用量は、通常反応溶液1リットル中のルテニウムとして0.0001~10ミリモル程度、好ましくは0.001~10ミリモルである。

(ロ) 有機ホスフィン：

本発明においては、触媒成分として有機ホスフィンを使用することが必要であり、有機ホスフィンは、主触媒であるルテニウムの電子状態を制御したり、ルテニウムの活性状態を安定化するのに寄与するものと考えられる。有機ホスフィンの具体例としては、トリ-n-ブチルホスフィン、ジメチル-n-オクチルホスフィン等のトリアルキルホスフィン類、トリシクロヘキシルホスフィンのようなトリシクロアルキルホスフィン類、トリフェニルホスフィンのようなトリアリールホスフィン類、ジメチルフェニルホスフィンのようなアルキルアリールホスフィン類、1,2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタンのような多官能性ホスフィン類が挙げられる。有機ホスフィンの使用量は、通常ルテニウム1モルに対して0.1~100モル、好ましくは1~100モルである。また有機ホスフィンは、それ自体単独で、あるいはルテニウム触媒との複合体の形で反応系に供給することができる。

(ハ) ヘキサフルオロホスフェートアニオン：

本発明の触媒成分としては、更にヘキサフルオ

- 5 -

-322-

- 6 -

ロホスフェートアニオン(PF_6^-)を使用することが必要であり、これは主触媒であるルテニウムに対する付加的な促進剤として作用し、ルテニウムの長所を生かして比較的温和な条件下で水素化反応を進行させると共に、触媒活性の向上、触媒活性の安定性及び目的物の選択性の向上に寄与するものと考えられる。

ヘキサフルオロホスフェートアニオンの供給形態としては、触媒の調製過程又は水素化反応中ににおいて共役塩基を生成するものであればよく、例えばブレンステッド酸又はそのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩、銀塩等の塩類の形態が挙げられる。このような酸又はその塩の量は、ルテニウム1モルに対し0.01~1000モル、好ましくは0.1~100モルの範囲である。

本発明のルテニウム系触媒は、上記(イ)、(ロ)及び(ハ)の成分の外に、場合により中性配位子を含有することができる。中性配位子としては、エチレン、プロピレン、アテン、シクロベンテン、シクロヘキセン、ブタジエン、シクロベンタジエ

ン、シクロオクタジエン、ノルボナジエン等のオレフィン類、一酸化炭素、ジエチルエーテル、アニソール、ジオキサン、テトラヒドロフラン、アセトン、アセトフェノン、ベンゾフェノン、シクロヘキサン、プロピオン酸、カプロン酸、酪酸、安息香酸、酢酸エチル、酢酸アリル、安息香酸ベンジル、ステアリン酸ベンジル等の含酸素化合物、酸化窒素、アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル、シクロヘキシリソニトリル、ブチルアミン、アニリン、トルイジン、トリエチルアミン、ピロール、ピリジン、N-メチルホルムアミド、アセトアミド、1,1,3,3-テトラメチル尿素、N-メチルピロリドン、カプロラクタム、ニトロメタン等の含窒素化合物、二酸化炭素、n-ブチルメルカプタン、チオフェノール、ジメチルスルフィド、ジメチルジスルフィド、チオフェン、ジメチルスルホキシド、ジフェニルスルホキシド等の含硫黄化合物、トリプチルホスフィンオキシド、エチルジフェニルホスフィンオキシド、トリフェニルホスフィンオキシド、ジエチルフェニルホ

- 7 -

- 8 -

スフィネート、ジフェニルメチルホスフィネート、*o,o*-ジメチルメチルホスホノチオレート、トリエチルホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリエチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、ヘキサメチルホスホリックトリアミド等の有機ホスフィン以外の含磷化合物が挙げられる。

本発明の水素化反応は液相で行なわれるが、反応に際し反応生成物である1,4-ブタンジオールと相溶性の少ない溶媒を使用し、相分離しながら反応を行なうことを特徴とする。1,4-ブタンジオールと相溶性の少ない溶媒としては炭素数約5~30の芳香族炭化水素又は脂肪族炭化水素類が挙げられ、具体的には例えばベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、ナフタレン、ビフェニル、ヘキサン、オクタン、ベンタデカン、スクワラン、テトラリン、シクロヘキサン、デカリン等が使用される。溶媒の使用量は、反応液全量に対し、溶媒を30重量%以上95重量%程度が好適である。

本発明の方法に従って、コハク酸及びノ又は無水コハク酸の水素化反応を行なうには、反応容器

に、原料物質、前記の触媒成分及び溶媒を装入し、これに水素を導入する。水素は、窒素あるいは二酸化炭素等の反応に不活性なガスで希釈されたものであってもよい。反応温度は通常50~250°C、好ましくは100~200°Cである。工業的に実施する場合の好ましい反応系内の水素分圧は、通常0.1~200 kg/cm²、特に1~150 kg/cm²である。反応は回分方式及び連続方式の何れでも実施することができ、回分方式の場合の所要反応時間は通常1~20時間である。

反応終了後、反応生成液から蒸留、抽出等の通常の分離手段により、目的物である1,4-ブタンジオール及びノ又はテトラヒドロフランを回収することができる。蒸留残渣は触媒成分として反応系に循環される。

(実施例)

以下本発明を実施例について更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を超えない限りこれ等の実施例に限定されるものではない。

実施例 1

200 mlの誘導攪拌機付オートクレーブに、ルテニウムアセチルアセトナート 0.20 g(0.5 ミリモル)、トリオクチルホスフィン 1.7 g(5.0 ミリモル)、アンモニウムヘキサフルオロホスフェート 0.41 g(2.5 ミリモル)、無水コハク酸 10 g(100 ミリモル)及び m-キシレン 80 mlを仕込み、オートクレーブ内を窒素ガスで置換した後、200°Cに加熱した。この時点では水素を圧入し水素圧 50 kg/cm²で200°C、6時間加熱処理して水素化反応を行なった。反応終了後、オートクレーブを開くと、二層に分離しており、上層は主として m-キシレンであり、また下層は主として生成物である 1,4-ブタンジオールであった。

反応生成物を分析したところ、無水コハク酸の転化率は 95.4% であり、1,4-ブタンジオールの選択性率は 46.5% であり、テトラヒドロフランの選択性率は 5.3% であった。また、中間生成物である タープチロラクトンの選択性率は 38.9% であった。

実施例 2

200 mlの誘導攪拌機付オートクレーブに、ルテニウムアセチルアセトナート 0.10 g(0.25 ミリモル)、トリオクチルホスフィン 0.85 g(2.5 ミリモル)、アンモニウムヘキサフルオロホスフェート 0.205 g(1.25 ミリモル)、無水コハク酸 10 g(100 ミリモル)及びトリメチルベンゼン 90 mlを仕込み、実施例 1 と同様にして水素化反応を行なった。得られた反応生成物を分析したところ、無水コハク

ニウムアセチルアセトナート 0.20 g(0.5 ミリモル)、トリオクチルホスフィン 1.7 g(5.0 ミリモル)、アンモニウムヘキサフルオロホスフェート 0.41 g(2.5 ミリモル)、無水コハク酸 10 g(100 ミリモル)及び m-キシレン 80 mlを仕込み、実施例 1 と同様にして水素化反応を行なった。得られた反応生成物を分析したところ、無水コハク酸の転化率は 92.7% であり、1,4-ブタンジオールの選択性率は 8.0% であり、テトラヒドロフランの選択性率は 7.9.6% であった。またタープチロラクトンの選択性率は 10.5% であった。

実施例 3

200 mlの誘導攪拌機付オートクレーブに、ルテニウムアセチルアセトナート 0.10 g(0.25 ミリモル)、トリオクチルホスフィン 0.85 g(2.5 ミリモル)、アンモニウムヘキサフルオロホスフェート 0.205 g(1.25 ミリモル)、無水コハク酸 10 g(100 ミリモル)及びトリメチルベンゼン 90 mlを仕込み、実施例 1 と同様にして水素化反応を行なった。得られた反応生成物を分析したところ、無水コハク

- 11 -

酸の転化率は 96.7% であり、1,4-ブタンジオールの選択性率は 46.0% であり、テトラヒドロフランの選択性率は 7.7% であった。またタープチロラクトンの選択性率は 31.2% であった。

実施例 4

実施例 3 で使用したトリメチルベンゼンの代りにスクワラン 90 ml を使用し、他は実施例 3 と同様にして水素化反応を行なった。得られた反応生成物を分析したところ、無水コハク酸の転化率は 93.9% であり、1,4-ブタンジオールの選択性率は 14.4% であり、テトラヒドロフランの選択性率は 20.7% であった。またタープチロラクトンの選択性率は 34.9% であった。

比較例 1

200 mlの誘導攪拌機付オートクレーブに、ルテニウムアセチルアセトナート 0.20 g(0.5 ミリモル)、トリオクチルホスフィン 1.7 g(5.0 ミリモル)、無水コハク酸 10 g(100 ミリモル)及び m-キシレン 90 mlを仕込み、実施例 1 と同様にして水素化反応を行なった。得られた反応生成物を分析し

たところ、無水コハク酸の転化率は 97.7% であり、1,4-ブタンジオールの選択性率は 3.9% であり、テトラヒドロフランの選択性率は 0.6% であった。またタープチロラクトンの選択性率は 84.5% であった。

(発明の効果)

本発明方法によれば、コハク酸及び / 又は無水コハク酸を液相で水素化することにより 1,4-ブタンジオール及び / 又はテトラヒドロフランを製造するに際し、前記(イ)、(ロ)及び(ハ)からなるルテニウム系触媒を使用し、かつ 1,4-ブタンジオールと相溶性のない溶媒を使用することによって、比較的温和な条件下において、優れた選択性率で目的物を製造することができ、その実用上の価値は大きい。

出願人 三菱化成株式会社

代理人 弁理士 木邑林

